

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2509030号

(45) 発行日 平成 8 年(1996) 6 月19日

(24) 登録日 平成 8 年(1996) 4 月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E S		C 0 8 J 9/00	C E S A
// C 0 8 L 23:10			C 0 8 L 23:10	

請求項の数 8 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-297128	(73) 特許権者	591253180 中国科学院化学研究所 中華人民共和国100080北京、ハイティエンチュー、チョンクアンチュン、ペイイーチェ・2ハオ
(22) 出願日	平成 3 年(1991)11月13日	(72) 発明者	シュー・マオ 中華人民共和国100086北京、ハイティエンチュー、バオフーシー (番地の表示なし) 942/507
(65) 公開番号	特開平6-100720	(72) 発明者	フー・シールー 中華人民共和国100080北京、ハイティエンチュー、チョンクアンチュン (番地の表示なし) 813/507
(43) 公開日	平成 6 年(1994) 4 月12日	(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)
(31) 優先権主張番号	9 0 1 0 9 0 5 0 - 6	審査官	森川 聡
(32) 優先日	1990年11月13日		
(33) 優先権主張国	中国 (C N)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超透過性ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルム及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 流量平均孔径が  $200 \sim 800 \text{ \AA}$ 、 $25^\circ\text{C}$ での窒素透過係数が  $1 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ ml/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 、フィルム面内の各方向での力学的性能が均一で、延伸強度が  $60 \sim 150 \text{ MPa}$ であることを特徴とする  $\beta$ 型結晶含有率が高い ( $K > 0.5$ ) オリジナルポリプロピレンフィルムより二軸延伸して得られる超透過性ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルム。

【請求項 2】 気孔率が  $30 \sim 35\%$ であることを特徴とする請求項 1 記載の超透過性ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルム。

【請求項 3】  $90\%$  流量孔径と流量平均孔径との比が 2 以下であることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 記載の超透過性ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルム。

【請求項 4】 破壊伸びが  $30 \sim 200\%$ で、ヤング率

2

が  $0.4 \sim 1.2 \text{ GPa}$ であることを特徴とする請求項 1  $\sim 3$  のいずれかに記載の超透過性ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルム。

【請求項 5】 高い  $\beta$  型結晶の含有率 ( $K$ ) を有する均一なオリジナルポリプロピレンフィルムを二軸延伸して、 $K$  値を  $0.5$  以上にする必要があるが、 $0.7$  以上の方がより好ましく、同時二軸延伸、逐次二軸延伸あるいは数回二軸延伸方式が用いられ、延伸時の温度は  $80 \sim 140^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $90 \sim 130^\circ\text{C}$  で、二軸延伸面積比は  $1.5 \sim 2.0$ 、好ましくは  $2 \sim 1.0$  で、延伸時、単一方向での歪み速度は  $10/\text{min}$  以下で、二軸延伸したマイクロポーラスフィルムに対して緊張熱定型を行って、熱定型温度が  $100 \sim 140^\circ\text{C}$  で、時間が  $0.5 \sim 5$  分であることを特徴とする  $\beta$  型結晶含有率が高い ( $K > 0.5$ ) オリジナルポリプロピレンフィルムより二軸延伸して得

る超透過性ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルムの製造方法。

【請求項6】 多ロール冷却方式により高い $\beta$ 型結晶の含有率を有する均一なオリジナルポリプロピレンフィルムを得ることを特徴とする請求項5記載の超透過性ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルムの製造方法。

【請求項7】 冷却ドラムを取り付け、フィルムの片側に送風するあるいは放射加熱の方式で高い $\beta$ 型結晶の含有率を有する均一なオリジナルポリプロピレンフィルムを得ることを特徴とする請求項5記載の超透過性ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルムの製造方法。

【請求項8】 冷却ロール、冷却ドラムの周りにカバーを取り付け、冷却時のフィルム周辺環境(温度)を均一に保持することを特徴とする請求項5記載の超透過性ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は超透過性ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルム及びその製造方法に関するものである。このフィルムは $\beta$ 型結晶の含有率が高い均一なポリプロピレンフィルムを二軸延伸して得たもので、気孔率が高く、孔径の分布が均一で、気体液体の透過性や力学的性質が優れている。

【0002】

【従来の技術】周知のように、固体ポリマーを適当の条件下で延伸すると白くなることがあり得る。これは延伸中試料の中にミクロな界面あるいはスリットが現れてくるためである。マイクロポーラス材料の重要性が認識されるにつれ、70年代既に延伸法によってポリプロピレンのマイクロポーラスフィルムの製造が始まった。一般的に、核剤を混入あるいは核剤なしでまず $\beta$ 型結晶を育成してから延伸するような方法が用いられる。それ以外に、他のポリマーや無機物を混入した後延伸し、ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルムを得る方法もある[フジヤマら(M. Fujiyama et al.), ジェイ・アプライ・ポリム・サイ(J. Appl. Polym. Sci.), 36, 985-1066(1988)及び中国特許CN1034375A]。従来の方法で得られたマイクロポーラスフィルムの気孔率が一般的に低く、特に窒素透過量が低い。気体や液体の透過性が悪いのはミクロ孔が表面上に集中しているためと考えられる。これらの膜材料はコンデンサーの隔膜などの誘電材料あるいは合成紙の製造に使えるが、分離用フィルムとしては利用できない。また、それ以外の方法も用いられている。

【0003】まず試料を特定の方向に一軸配向し、熱処理により硬化弾性膜を得る。さらに延伸状態を保ったままにこの硬化膜を熱定型させるのである[US Patent 3801404(1974)]。このマイクロポーラスフィルムは比較的高い気孔率と優れた気体液体の透過性能を持ち、分離用膜として利用できる。例えば、商標セルガ

ード(Celgard)の市販膜はその利用例である。このフィルムの欠点として、力学的性能が悪く、特に横方向の延伸強度が極めて低い。縦横方向の延伸比は10:1程度である。また、孔径の構造も悪く、細長型が多いことなどが挙げられる。さらにこのフィルムの場合、製造工程が非常に複雑なため、汎用には至らなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた力学的性質と高い気体液体の透過性を有するポリプロピレンのマイクロポーラスフィルム及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、流量平均孔径が200~800Å、25℃での窒素透過係数が $1 \sim 5 \times 10^{-3}$  ml/cm $\cdot$ sec $\cdot$ atm、フィルム面内の各方向での力学的性能が均一で、延伸強度が60~150MPaであることを特徴とする $\beta$ 型結晶含有率が高い(K>0.5)オリジナルポリプロピレンフィルムより二軸延伸して得られる超透過性ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルムを提供する。

【0006】一般的に、泡圧力-溶媒流速測定法(R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membrane", 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1985)によって、マイクロポーラスフィルムの平均孔径および孔径の分布を評価することができる。この方法によって得られる積分流量-孔径依存関係において、50%の積分流量に対応する孔径は流量平均孔径( $\Phi_v$ )、90%に対応する孔径は90%流量孔径( $\Phi_{90}$ )と言い、さらに両者の比 $\Phi_{90}/\Phi_v$ によって、孔径の分布幅を評価できる。本発明のポリプロピレンのマイクロポーラスフィルムの気孔率はおおよそ30~35%、流量平均孔径は200~800Å、90%流量孔径と流量平均孔径との比( $\Phi_{90}/\Phi_v$ )が2以下、孔径が比較的均一である。図1に、本発明のマイクロポーラスフィルム表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【0007】本発明で得たポリプロピレンのマイクロポーラスフィルムは優れた気体液体の透過性能を示す。25℃での窒素透過係数Pは $1 \sim 5 \times 10^{-3}$  ml/cm $\cdot$ sec $\cdot$ atmに達している。膜の力学的性能が優れており、膜面内の各方向での性能が均一である。室温では延伸強度は60MPa以上、その最大値は120~150MPaである。また、平均破壊伸びは30%以上、その最大値は150~200%に達している。この膜のヤング率は0.4~1.2GPaの程度である。中国規格GB-1040-79(プラスチックの引張試験方法)に従って、フィルムの機械的性質を測定した。透過係数Pは、式:  $P = Qd/pAt$  (式中、Qは、フィルムにかかる圧力差p下で、時間tにおいて面積Aおよび厚さdのフィルムを透過するガスの体積である。)に従って求められる。

【0008】ポリプロピレンのマイクロポーラスフィルム

自身は疎水性であるが、混合法や表面塗布法で親水性グループを付着させる方法があるが、表面活性剤の導入あるいは化学的方法などで表面の組成を変え、表面の親水性を向上させる方法もある。本発明は上述したマイクロポーラスフィルムの製造方法をも提供する。

【0009】従って、本発明は、高い $\beta$ 型結晶の含有率(K)を有する均一なオリジナルポリプロピレンフィルムを二軸延伸して、K値を0.5以上にすることが必要であるが、0.7以上の方がより好ましく、同時二軸延伸、逐次二軸延伸あるいは数回二軸延伸方式が用いられ、延伸時の温度は80~140℃、好ましくは90~130℃で、二軸延伸時の面積比は1.5~2.0、好ましくは2~1.0で、延伸時、単一方向での歪み速度は10/min以下で、二軸延伸したマイクロポーラスフィルムに対して緊張熱定型を行って、熱定型温度が100~140℃で、時間が0.5~5分であることを特徴とする $\beta$ 型結晶含有率が高い(K>0.5)オリジナルポリプロピレンのマイクロポーラスフィルムの製造方法を提供する。

【0010】この方法の主な特徴は、熔融状態から作成した $\beta$ 型結晶の含有率の高いポリプロピレンフィルムを二軸方向に均一に延伸し、マイクロポーラスフィルムを得るのである。

【0011】ポリプロピレン樹脂中に核剤を混入すると、 $\beta$ 型結晶を含んだオリジナルポリプロピレンフィルムが得られる。文献[中国特許CN1004076B;朱誠身、潘賢元、“塑料加工応用(プラスチックの加工と応用)”, No. 3, 1(1986)]に掲載された核剤を用い、決められた条件下で結晶化させると、 $\beta$ 型結晶の含有率の高いポリプロピレン原材料を得ることができた。熔融状態の温度を180~250℃、冷却温度を90~130℃に選定した。

【0012】本発明のマイクロポーラスフィルムにおいて、 $\beta$ 型ポリプロピレン結晶の含有率をKで表すことにする[ターナー・ジョーンズ(A. Turner-Jones), アイズルウッド(Z.M. Aizle Wood), ベッケルト(D. R. Beckett), マクロモル・ケム(Macromol, Chem.), 75, 134(1964)]。K値を0.5以上にすることが必要で、0.7以上にすることがより望ましい。

【0013】本発明において、オリジナルポリプロピレンの $\beta$ 型結晶の含有率を均一にすることが重要である。そうでなければ、平均K値が高くなるとフィルムの透過率は2~3桁以上落ちる。

【0014】 $\beta$ 型結晶の分布が均一で、その含有量が高いオリジナルポリプロピレンフィルムを得るために、本発明では多ロール冷却方式でフィルム両面の冷却条件をほぼ同じにした。また、冷却ドラムを取り付け、フィルムの外側に送風あるいは放射加熱の方法なども利用できる。これらの方法では、ロールとドラムの温度、通気強度及び放射加熱の条件を厳密にコントロールすることが

必要である。また、冷却ロール、冷却ドラムの周りにカバーを取り付け、フィルムの環境(温度など)を均一に保つことが望ましい。

【0015】本発明では、互いに垂直な二方向で二軸延伸する方法を用いることが好ましい。この方法には、2つの方向に同時または逐次に延伸するような2つの方式がある。どちらでもマイクロポーラスフィルムを形成することができる。縦方向の強度、ヤング率などの力学的性能を向上させるために、二軸方向で数回延伸するような工程も採用できる。

【0016】一般的に孔径を均一にするには、二軸方向に同じ倍率で延伸することが大切である。同時二軸延伸では二軸方向の歪み速度(単位時間当たりの歪み変化)がほぼ同じである。一方、逐次二軸延伸では二軸方向の温度や歪み速度などが多少違ってくる可能性がある。

【0017】本発明の方法において、二軸延伸時の温度を80~140℃の範囲に設定したが、90~130℃の範囲はより望ましかった。つまり、温度が高過ぎると気孔ができにくくなる。温度が低過ぎると延伸性が劣ってしまうためである。

【0018】本発明の方法において、二軸延伸面積比(二軸延伸前後におけるフィルム面積の増加倍率、即ち、延伸前のフィルム面積に対する延伸後のフィルム面積の比)を1.5~2.0にしたが、より望ましい範囲は2~1.0であった。また延伸方式が違っていても望ましい延伸倍率の範囲はそれほど変わらない。しかし、延伸倍率が小さ過ぎるとマイクロ孔の膨張が不充分となり、大き過ぎるとマイクロ孔の口は再び閉じることになる。

【0019】二軸延伸時、歪み速度はマイクロポーラスフィルムの形成に影響を与える。本発明は単一方向の歪み速度を10/minより低くすることを提案する。歪み速度は、延伸方向における試料の寸法Dに対する延伸速度Vの比として求められる。本発明で使用する歪み速度は、 $V/D_0$ (式中、 $D_0$ は延伸前の試料の寸法である。)と定義される初期歪み速度である。二軸延伸で得たマイクロポーラスフィルムに対して緊張下熱定型(ヒートセット)を行い、構造安定性と膜表面の平坦性を向上させることができた。熱定型の温度を110~140℃に、時間を0.5~5minに設定するのが望ましい。

【0020】本発明で得たポリプロピレンのマイクロポーラスフィルムは、その気孔率、気孔の構造及び気体液体の透過性能の良さによって、色々な目的に利用できる。例えば、気体分離膜などの基膜、無菌包装無菌帳などの医学用機能性材料、電池の隔膜、通気性防水材料、特種包装材料、工業または軍事用一回用保護着物、気体液体の精製ろ過などの用途に使用できる。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

【0022】実施例1

K値0.85の均一なオリジナルポリプロピレンフィル

ムを110℃で同時二軸延伸して、マイクロポラスフィルムを得た。延伸方向での歪み速度は1.3/min、延伸面積比は2.7であった。熱定型条件は130℃で1分間であった。透気法で測定した窒素透過係数 $P = 1.73 \times 10^{-3} \text{ ml/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 、流量平均孔径 $\Phi_w$ が690 Åであった。

#### 【0023】実施例2

K値0.84の均一なオリジナルポリプロピレンフィルムを110℃で同時二軸延伸し、面積比は6であった。数個のサンプルを用いて測定した膜の気孔率を表1に示し、平均値30.4%を得た。また、市販膜セルガード (Celgard) 2400に対して同じ測定方法で得た値は約32%で、本実施例の値とは互いに近い。

#### 【0024】

##### 【表1】

No.	気孔率(%)	No.	気孔率(%)
1	30	6	30
2	31	7	33
3	29	8	30
4	30	9	30
5	31	10	30

#### 【0025】実施例3

\*

サンプル	延伸面積比	ヤング率(GPa)	延伸強度(MPa)	破壊伸び(%)
1	4.4	0.51	70	135
2	7.8	0.65	105	75
3	10.2	0.67	93	60
4	13.0	1.08	133	40

#### 【0029】実施例6

※に比較する。

異なったK値のオリジナルポリプロピレンフィルムを115℃で同時二軸延伸し、ほぼ同じ延伸条件下で得たマイクロポラスフィルムの窒素透過係数、平均孔径を表3※

K	P(ml/cm <sup>3</sup> ·sec·atm)	$\Phi_w$ (Å)
0.76	$2.03 \times 10^{-3}$	630
0.79	$2.10 \times 10^{-3}$	732
0.89	$4.35 \times 10^{-3}$	766

#### 【0031】実施例7

K値0.71の均一なオリジナルポリプロピレンフィルムを120℃で同時二軸延伸し、面積比は4.1であった。2.5大気圧で平均粒径600 Åの架橋したポリスチレン-アセトンの白濁液をろ過して、完全透明でクリーンな液体を得ることができた。

\* K値0.80の均一なオリジナルポリプロピレンフィルムを110℃で同時二軸延伸し、面積比は5であった。泡圧力-溶媒流速法 [ケスティング (R. E. Kesting), "シンセティック・ポリマー・メンブラン (Synthetic polymeric membranes)", 第2版, 1985] で測定した流量平均孔径 $\Phi_w$ が470 Å、90%流量孔径 $\Phi_{90}$ が880 Å、両者の比 $\Phi_{90}/\Phi_w$ が1.87であった。

#### 【0026】実施例4

K値0.82の均一なオリジナルポリプロピレンフィルムを115℃で逐次二軸延伸し、延伸倍率は互いに異なっていた。得られたフィルムの窒素透過係数と延伸面積比との関係を図2に示す。延伸面積比が3の時、透過係数Kは最大となった。

#### 【0027】実施例5

K値0.82の均一なオリジナルポリプロピレンフィルムを115℃で同時二軸延伸した。延伸倍率の異なったフィルムの力学的性質を、温度20℃、引っ張り速度10cm/minの条件で測定したが、測定結果を表2に比較する。

#### 【0028】

##### 【表2】

#### 【0030】

##### 【表3】

#### 【図面の簡単な説明】

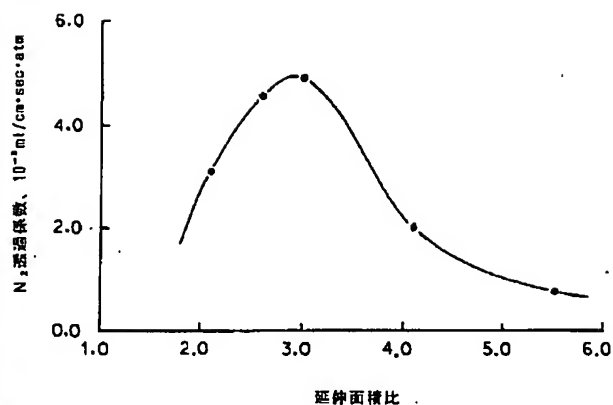
【図1】 本発明のマイクロポラスフィルム表面の結晶構造の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図2】 窒素透過係数の延伸面積比依存性を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 クアン・チアユー  
中華人民共和国100862北京、サンリーヘー、サンチュー（番地の表示なし） 16/5
- (72)発明者 スン・シアンミン  
中華人民共和国100080北京、ハイティエンチュー、チョンクアンチュン（番地の表示なし） 90/507
- (72)発明者 ウー・ウェイ  
中華人民共和国100083北京、ベイジング・リンシュエユアン（番地の表示なし） 32/11
- (72)発明者 チュー・ウェイ  
中華人民共和国100080北京、ハイティエンチュー、チョンクアンチュン（番地の表示なし） 90/108
- (72)発明者 チャン・シエン  
中華人民共和国100084北京、チンフアユアン（番地の表示なし） 5/509

- (72)発明者 マー・ツーミエン  
中華人民共和国100080北京、ハイティエンチュー、チョンクアンチュン（番地の表示なし） チアー10/111
- (72)発明者 ハン・チー  
中華人民共和国100084北京、チンフアユアン（番地の表示なし） 3/611
- (72)発明者 リウ・シャンチー  
中華人民共和国100084北京、チンフアユアン（番地の表示なし） 3/612
- (56)参考文献 特開 昭64-54042 (J P, A)  
特開 昭63-199742 (J P, A)  
特開 昭63-117043 (J P, A)  
特開 昭61-281105 (J P, A)  
総合化学研究所編「現場マニュアルX 巻 延伸加工技術編」丸善（昭和46年11月）第87～第89頁及び第165～第166頁